

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002298919  
PUBLICATION DATE : 11-10-02

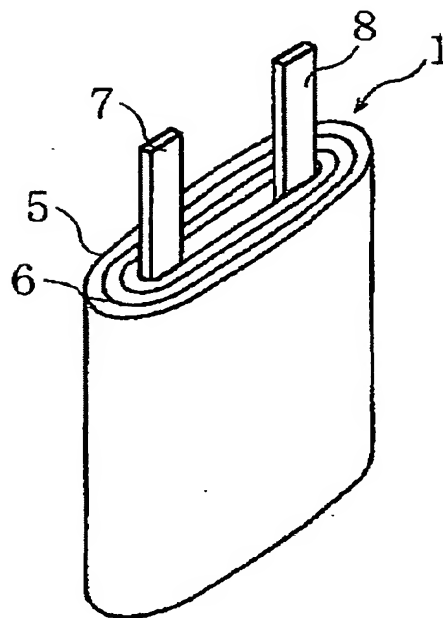
APPLICATION DATE : 30-03-01  
APPLICATION NUMBER : 2001100093

APPLICANT : SANYO ELECTRIC CO LTD;

INVENTOR : TERANISHI TADASHI;

INT.CL. : H01M 10/40 H01M 4/02 H01M 4/04  
H01M 4/62

TITLE : NONAQUEOUS ELECTROLYTE  
BATTERY AND ITS MANUFACTURING  
METHOD



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte battery and its manufacturing method that can prevent drop of charging-discharging capacity caused by overvoltage in charging-discharging with a large current.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte battery has an electrolyte body in which a positive electrode 5 that can store and release lithium ions, and a negative electrode 6 that can store and release lithium ions, are arranged through a separator. A gel polymer that holds a nonaqueous electrolyte exists even in the interior of both positive and negative electrodes 5, 6 and the separator. The nonaqueous electrolyte contains lithium salt, and lithium salt concentration in the gel polymer in the positive electrode 5 and/or negative electrode 6 is higher than lithium salt concentration in the gel polymer in the separator.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-298919

(P2002-298919A)

(43) 公開日 平成14年10月11日 (2002. 10. 11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B 5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
			D
4/04		4/04	A
4/62		4/62	Z
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-100093(P2001-100093)

(22) 出願日 平成13年3月30日 (2001. 3. 30)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 寺西 正

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 100101823

弁理士 大前 要

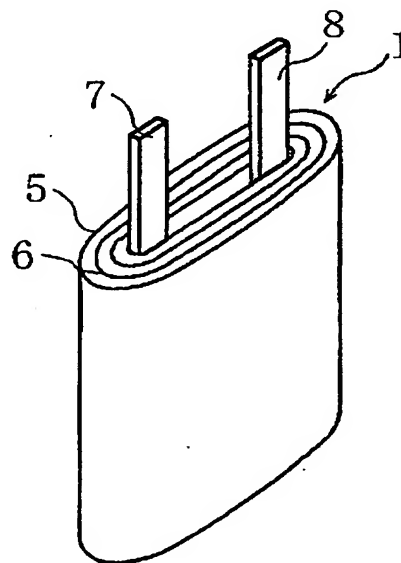
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 大電流での充放電で過電圧が生じることによる充放電容量の低下を防止することができる非水電解質電池及びその製造方法を提供することを目的としている。

【解決手段】 リチウムイオンを吸蔵放出できる正極5と、リチウムイオンを吸蔵放出できる負極6とが、セパレータを介して配置された電極体を有する非水電解質電池において、上記正負両極5・6とセパレータとには、その内部にまで非水電解液を保持するゲル状ポリマーが存在し、上記非水電解液中にはリチウム塩が含有されると共に、上記正極5及び／又は上記負極6におけるゲル状ポリマー中のリチウム塩濃度が、上記セパレータにおけるゲル状ポリマー中のリチウム塩濃度よりも高くなっていることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵放出できる正極と、リチウムイオンを吸蔵放出できる負極とが、セパレータを介して配置された電極体を有する非水電解質電池において、

上記正負両極とセパレータとには、非水電解液を保持するゲル状ポリマーがそれらの内部にまで存在し、上記非水電解液中にはリチウム塩が含有されると共に、上記正極及び／又は上記負極におけるゲル状ポリマー中のリチウム塩濃度が、上記セパレータにおけるゲル状ポリマー中のリチウム塩濃度よりも高くなっていることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 上記正極及び／又は上記負極におけるゲル状ポリマー中のリチウム塩濃度が、上記セパレータにおけるゲル状ポリマー中のリチウム塩濃度の1.3～1.7倍である、請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 上記ゲル状ポリマー中のリチウム塩濃度が、上記セパレータ、上記正極、上記負極の順に高くなっている、請求項1又は2記載の非水電解質電池。

【請求項4】 正極活物質及びリチウム塩を含む正極と、負極活物質及びリチウム塩を含む負極とを作製するステップと、上記正極と上記負極との間にセパレータを配置して電極体を作製するステップと、  
上記正負両極と上記セパレータとに、モノマーとリチウム塩を含有する非水電解液とから成るプレゲルを含浸した後、このプレゲルを重合させて、上記正負両極と上記セパレータとにゲル状ポリマーを含浸させるステップと、を有することを特徴とする非水電解質電池の製造方法。

【請求項5】 正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極とを作製するステップと、  
上記正極及び／又は上記負極におけるゲル状ポリマー中のリチウム塩濃度が、セパレータにおけるゲル状ポリマー中のリチウム塩濃度よりも高くなるように、上記正負両極と上記セパレータとに、モノマーとリチウム塩を含有する非水電解液とから成るプレゲルを含浸した後、このプレゲルを重合させて、上記正負両極と上記セパレータとにゲル状ポリマーを含浸させるステップと、  
上記ゲル状ポリマーが含浸された正極と、上記ゲル状ポリマーが含浸された負極との間に、上記ゲル状ポリマーが含浸されたセパレータを配置して電極体を作製するステップと、  
を有することを特徴とする非水電解質電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオンを吸蔵放出できる正極と、リチウムイオンを吸蔵放出できる負極とが、セパレータを介して配置された電極体を有する非水電解質電池及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、 $\text{LiCoO}_2$ 等のリチウム含有遷移金属酸化物等を正極活物質とする正極と、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る合金、酸化物又は黒鉛、コークス等の炭素材料を負極活物質とする負極と、非水電解液とを備えた電解液系の非水電解質電池が、高容量化が可能な電池として注目されている。

【0003】上記電解液系の非水電解質電池では、 $\text{LiPF}_6$ 等のリチウム塩を1モル／リットル程度含む非水電解液が用いられるが、非水電解液は流動性があるということから、上記正極、上記負極、及び上記セパレータに含まれる非水電解液のリチウム塩濃度は均一なものとなっていた。しかしながら、上記のようなリチウム塩濃度の非水電解液を用いた場合には、正極活物質及び負極活物質と非水電解液との抵抗（界面抵抗）が大きいため、充放電容量が低下するという課題を有していた。

【0004】このようなことを考慮して、正極活物質及び負極活物質と非水電解液との抵抗を減少させるべく、非水電解液中のリチウム塩濃度を高くするということが考えられる。ところが、上記構成とした場合には、リチウム塩濃度が高くなると非水電解液の粘度が高くなるということに起因して、セパレータ内でのリチウムイオン伝導度が低くなって（即ち、大きなアニオンが存在することによりカチオンであるリチウムイオンの移動が制限されて）、電池の内部抵抗が高くなるので、大電流での充放電したときの充放電容量が低下する（負荷特性が低下する）という課題を有していた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、大電流での充放電で過電圧が生じることによる充放電容量の低下を防止することができる非水電解質電池及びその製造方法を提供することを目的としている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明のうちで請求項1記載の発明は、リチウムイオンを吸蔵放出できる正極と、リチウムイオンを吸蔵放出できる負極とが、セパレータを介して配置された電極体を有する非水電解質電池において、上記正負両極とセパレータとには、非水電解液を保持するゲル状ポリマーがそれらの内部にまで存在し、上記非水電解液中にはリチウム塩が含有されると共に、上記正極及び／又は上記負極におけるゲル状ポリマー中のリチウム塩濃度が、上記セパレータにおけるゲル状ポリマー中のリチウム塩濃度よりも高くなっていることを特徴とする。

【0007】上記の如く、正負両極とセパレータとに、非水電解液を保持するゲル状ポリマーがそれらの内部にまで存在していれば、正負両極とセパレータとに非水電解液を確実に保持させることができるので、正負両極とセパレータとにおいて、各構成要素毎に最適のリチウム

塩濃度が選択できる。したがって、上記の如く、正極及び／又は負極におけるゲル状ポリマー中のリチウム塩濃度を、セパレータにおけるゲル状ポリマー中のリチウム塩濃度よりも高くなるように規制することができる。このような構成とすることにより、セパレータ内でのリチウムイオン伝導度が低くなるのを抑制しつつ、正極活物質及び負極活物質と非水電解液との抵抗を減少させることができるので、負荷特性が低下するのを抑えることができる。

【0008】また、請求項2記載の発明は請求項1記載の発明において、上記正極及び／又は上記負極におけるゲル状ポリマー中のリチウム塩濃度が、上記セパレータにおけるゲル状ポリマー中のリチウム塩濃度の1.3～1.7倍であることを特徴とする。このように規制するのは、正極及び／又は負極におけるゲル状ポリマー中のリチウム塩濃度が、セパレータにおけるゲル状ポリマー中のリチウム塩濃度の1.3倍未満であると、正負両極におけるリチウム塩濃度を十分に高くすることができないので、負荷特性が低下する一方、正極及び／又は負極におけるゲル状ポリマー中のリチウム塩濃度が、セパレータにおけるゲル状ポリマー中のリチウム塩濃度の1.7倍を越えると、以下の理由により負荷特性が低下するからである。即ち、正負極中のリチウム塩濃度を高くしていくと、電解液との界面抵抗は下がるが、逆に極板中を移動するリチウムイオンの伝導度が低下する。そして、極板中のリチウム塩濃度がセパレータ中の濃度の1.7倍を越えると、界面抵抗が低くなっていく以上にリチウムイオンの伝導度が大幅に低くなるため、極板全体の内部抵抗が高くなって、負荷特性が低下するという理由による。

【0009】また、請求項3記載の発明は請求項1又は2記載の発明において、上記ゲル状ポリマー中のリチウム塩濃度が、上記セパレータ、上記正極、上記負極の順に高くなっていることを特徴とする。負荷特性の低下は、負極が律速となっていることに起因しているため、負極でのリチウム塩の濃度を高くすれば、負荷特性の低下を更に抑制することができる。

【0010】上記目的を達成するために、本発明のうちに請求項4記載の発明は、正極活物質及びリチウム塩を含む正極と、負極活物質及びリチウム塩を含む負極とを作製するステップと、上記正極と上記負極との間にセパレータを配置して電極体を作製するステップと、上記正負両極と上記セパレータとに、モノマーとリチウム塩を含有する非水電解液とから成るプレゲルを含浸した後、このプレゲルを重合させて、上記正負両極と上記セパレータとにゲル状ポリマーを含浸させるステップと、を有することを特徴とする非水電解質電池の製造方法。このような製造方法であれば、負荷特性が低下するのを抑制できる請求項1記載の非水電解質電池を容易に作製することができる。

【0011】上記目的を達成するために、本発明のうちに請求項5記載の発明は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極とを作製するステップと、上記正極及び／又は上記負極におけるゲル状ポリマー中のリチウム塩濃度が、セパレータにおけるゲル状ポリマー中のリチウム塩濃度よりも高くなるように、上記正負両極と上記セパレータとに、モノマーとリチウム塩を含有する非水電解液とから成るプレゲルを含浸した後、このプレゲルを重合させて、上記正負両極と上記セパレータとにゲル状ポリマーを含浸させるステップと、上記ゲル状ポリマーが含浸された正極と、上記ゲル状ポリマーが含浸された負極との間に、上記ゲル状ポリマーが含浸されたセパレータを配置して電極体を作製するステップと、を有することを特徴とする。

【0012】このような製造方法で作製した非水電解質電池は、請求項4に記載の製造方法で作製した非水電解質電池に比べて、更に負荷特性の低下が抑制される。これは、請求項5の製造方法では正負両極の骨格が完成した後に、正負両極にゲル状ポリマーを含浸させているので、正負両極の骨格が崩れることはないが、請求項4の製造方法では正負両極の骨格作製時にリチウム塩が存在するので、正負両極の骨格が崩れ、活物質と導電剤との密着性が低下する場合があるという理由によるものである。

【0013】

【発明の実施の形態】〔第1の形態〕本発明の第1の形態を、図1～図4に基づいて、以下に説明する。図1は第1の形態に係る非水電解質電池の正面図、図2は図1のA-A線矢視断面図、図3は第1の形態に係る非水電解質電池に用いるラミネート外装体の断面図、図4は第1の形態に係る非水電解質電池に用いる電極体の斜視図である。

【0014】図2に示すように、本発明の非水電解質電池は電極体1を有しており、この電極体1は収納空間2内に配置されている。この収納空間2は、図1に示すように、ラミネート外装体3の上下端と中央部とをそれぞれ封止部4a・4b・4cで封口することにより形成される。上記電極体1は、 $\text{LiCoO}_2$ を主体とする正極5（厚み：0.17mm）と、グラファイトを主体とする負極6（厚み：0.14mm）と、これら両電極を離間するセパレータ（図4においては図示せず）とを偏平渦巻き状に巻回することにより作製される。上記セパレータは、有機溶媒との反応性が低く、且つ安価なポリオレフィン系樹脂から成る微多孔膜（厚み：0.025mm）から構成されている。

【0015】ここで、上記正極5は、アルミニウム箔又はアルミニウムメッシュから成る正極芯体（厚み：20 $\mu\text{m}$ ）と、この正極芯体に活物質が塗布された正極活物質層と、上記正極芯体に活物質が塗布されていない正極芯体露出部とを有し、この正極芯体露出部にはアルミニ

中心線を一致させて、これらを重ね合わせた。しかる後、巻き取り機を用いて正負両極及びセパレータを偏平渦巻状に巻回し、更に最外周部をテープ止めして電極体を作製した。次に、ラミネート材の収納空間内に上記電極体を挿入した後、エチレンカーボネート（EC）10質量部とプロピレンカーボネート（PC）10質量部とジエチレンカーボネート（DEC）80質量部とから成る混合溶媒に、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  から成るリチウム塩が1.0モル／リットルの割合で溶解されたものを電解液とし、この電解液90質量部と、ポリエチレングリコールジアクリレート（分子量：1000）10質量部とを混合し、さらに重合開始剤を加えてプレゲル溶液を作製し、これを収納空間内に注液した。この後、ラミネート材を溶着して封止した後、外装体を加熱して、外装体内部のプレゲル溶液をゲル化させ、非水電解質電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X1と称する。

【0036】〔比較例2〕正負両極におけるリチウム塩濃度を1.0モル／リットルとし、セパレータにおける

リチウム塩濃度を1.5モル／リットルとした他は、上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を、以下、比較電池X2と称する。

【0037】〔実験〕上記本発明電池A1～A8及び比較電池X1、X2における負荷特性を調べたので、その結果を表1に示す。尚、実験における充放電条件及び放電容量比率の算出方法は、以下の通りである。

【0038】・充電条件：定電流、定電圧充電であり、具体的には、500mAの電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電し、更に、電池電圧が4.2Vになった後は定電圧充電に変換するという条件で、合計3時間充電した。

・放電条件：100mA及び1500mAの電流で電池電圧が2.8Vになるまで放電した。

・放電容量比率の算出方法

放電容量比率＝1500mAでの放電容量／100mAでの放電容量×100（％）

【0039】

【表1】

電池の種類	正極中のリチウム塩濃度 (mol/l)	セパレータ中のリチウム塩濃度 (mol/l)	負極中のリチウム塩濃度 (mol/l)	放電容量比率 (%)
本発明電池A2	1.1	1.0	1.1	82
本発明電池A3	1.3	1.0	1.3	89
本発明電池A1	1.5	1.0	1.5	91
本発明電池A4	1.7	1.0	1.7	87
本発明電池A5	1.9	1.0	1.9	81
本発明電池A6	1.5	1.0	1.3	88
本発明電池A7	1.3	1.0	1.5	93
本発明電池A8	1.5	1.0	1.5	89
比較電池X1	1.0	1.0	1.0	80
比較電池X2	1.0	1.5	1.0	77

【0040】表1から明らかなように、本発明電池A1～A8は比較電池X1、X2に比べて、放電容量比率が高くなっていることが認められる。これは、以下に示す理由によるものと考えられる。即ち、比較電池X1では、正負両極のリチウム塩濃度が低い（セパレータのリチウム塩濃度と同じである）ため、正極活物質及び負極活物質と非水電解液との抵抗（界面抵抗）が大きくなり、また、比較電池X2では、セパレータのリチウム塩濃度が正負両極のリチウム塩濃度より高いため、セパレータ内でのリチウムイオン伝導度が低くなって、電池の内部抵抗が増加する。これに対して、本発明電池A1～A8では、正負両極のリチウム塩濃度が、セパレータのリチウム塩濃度よりも高いので、セパレータ内でのリチウムイオン伝導度が低くなるのを抑制しつつ、正極活物質及び負極活物質と非水電解液との抵抗を減少させることができるという理由によるものと考えられる。

【0041】また、本発明電池A1、A3、A4は本発明電池A2、A5よりも、放電容量比率が高くなっていることが認められる。これは、正負両極のリチウム塩濃度がセパレータのリチウム塩濃度の1.3倍未満であると（本発明電池A2）、正負両極におけるリチウム塩濃度を十分に高くすることができない一方、1.7倍を越えると（本発明電池A5）、多量のリチウム塩の存在により活物質と導電剤との密着性が低下するからである。したがって、正負両極のリチウム塩濃度はセパレータのリチウム塩濃度の1.3～1.7倍であることが望ましい。

【0042】更に、本発明電池A1は本発明電池A8よりも、放電容量比率が高くなっていることが認められる。これは、本発明電池A1の製造方法では正負両極の骨格が完成した後に、正負両極にゲル状ポリマーを含浸させているので、正負両極の骨格が崩れることはない。

が、本発明電池A8の製造方法では正負両極の骨格作製時にリチウム塩が存在するので、正負両極の骨格が崩れ、活物質と導電剤との密着性が低下する場合があるからである。したがって、正負両極の骨格が完成した後に、正負両極にゲル状ポリマーを含浸させるのが望ましい。

【0043】加えて、本発明電池A7は本発明電池A6よりも、放電容量比率が高くなっていることが認められる。これは、負荷特性の低下は、負極が律速となっていることに起因しているため、負極でのリチウム塩の濃度を最も高くすれば、負荷特性の低下を更に抑制することができるからである。したがって、リチウム塩濃度は、セパレータ、正極、負極の順に高くなっていることが望ましい。

【0044】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、

大電流での充放電で過電圧が生じることによる充放電容量の低下を防止することができるので、負荷特性を飛躍的に向上させることができるといった優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は第1の形態に係る非水電解質電池の正面図である。

【図2】図2は図1のA-A線矢視断面図である。

【図3】図3は第1の形態に係る非水電解質電池に用いるラミネート外装体の断面図である。

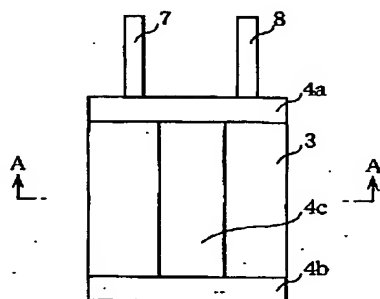
【図4】図4は第1の形態に係る非水電解質電池に用いる電極体の斜視図である。

【符号の説明】

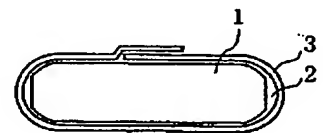
5：正極

6：負極

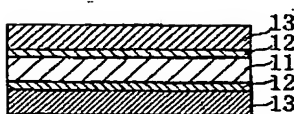
【図1】



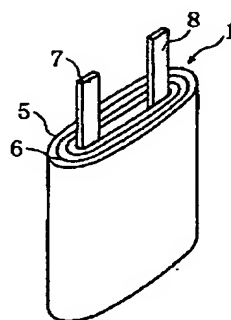
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AK03 AL07 AM00  
AM03 AM04 AM05 AM07 BJ14  
CJ11 CJ23 DJ04 DJ08 DJ09  
HJ10  
5H050 AA02 AA08 BA18 CA08 CA09  
CA19 CA22 CB08 CB09 DA02  
DA03 DA13 EA24 GA10 GA23  
HA10